

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

1c821 U.S. PRO
09/842248
04/26/01

Applicant(s): HIGASHI, Kenichi
TSUKUDA, Yousuke

Application No.:

Group:

Filed: April 26, 2001

Examiner:

For: LAMINATED FILM AND STRUCTURE COMPRISING SAME

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

April 26, 2001
2185-0532P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-130151	04/28/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: Raymond C. Stewart #36,623

RAYMOND C. STEWART

Reg. No. 21,066

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/ja

HICASHI Kenichieda.

April 26, 2001

BSKB

(703) 205-8000

1 of 1

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 4月28日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-130151

出 願 人
Applicant(s):

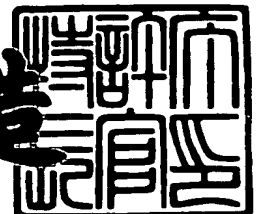
住友化学工業株式会社



2001年 2月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3010394

【書類名】 特許願

【整理番号】 DA-02920

【提出日】 平成12年 4月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/32
B32B 27/30

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 東 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 佃 陽介

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100066692

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅村 皓

【選任した代理人】

【識別番号】 100072040

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅村 肇

【選任した代理人】

【識別番号】 100110803

【弁理士】

【氏名又は名称】 赤澤 太朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100090701

【弁理士】

【氏名又は名称】 小堀 貞文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002901

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル系樹脂からなる樹脂層（A）、並びに 10～98 重量%のプロピレン重合体、1～60 重量%の無機フィラー及び 1～60 重量%の熱可塑性エラストマーを含有する樹脂組成物からなる樹脂層（B）を含む、積層フィルム。

【請求項 2】 樹脂層（A）が、アクリル系樹脂からなる透明層又はアクリル系樹脂からなる着色層である、請求項 1 記載の積層フィルム。

【請求項 3】 樹脂層（A）が、アクリル系樹脂からなる透明層とアクリル系樹脂からなる着色層とを含む 2 層以上の樹脂層であり、該透明層が最上層である、請求項 1 記載の積層フィルム。

【請求項 4】 熱可塑性エラストマーが、エチレン- α -オレフィン共重合体である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

【請求項 5】 無機フィラーがタルクである、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム、及び該積層フィルムの樹脂層（B）と貼合しているポリオレフィン系樹脂からなる基材、を含む構造体。

【請求項 7】 ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン系樹脂である、請求項 6 記載の構造体。

【請求項 8】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の積層フィルムを熱成形により予備成形し、予備成形した積層フィルムを金型に挿入した後に、ポリオレフィン系樹脂を射出成形することによって、積層フィルムの樹脂層（B）とポリオレフィン系樹脂とを貼合させる、構造体の製造方法。

【請求項 9】 請求項 6 又は 7 記載の構造体から構成される自動車外装・内装部品。

【請求項 10】 請求項 6 又は 7 記載の構造体から構成される家電部品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル系樹脂からなる樹脂層と特定の樹脂組成物からなる樹脂層とを含む積層フィルム、その積層フィルムとポリオレフィン系樹脂からなる基材とを含む構造体、並びにその構造体から構成される自動車用部品及び家電部品に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、塗装によらず成形品表面の意匠性を向上させる方法として、加飾又は着色フィルム等のような積層フィルムを真空成形等で予備成形し、射出成形用の金型に挿入した後に合成樹脂を射出し、成形品表面の一部に積層フィルムを着色層として形成させることで、意匠性に優れた成形品を製造することが提案されている。例えば、特表平 2 - 5 0 3 0 7 7 号公報及び特開平 1 1 - 2 0 7 8 9 6 号公報等においては、透明層、着色層及び基材層から構成される積層フィルムを塗装代替フィルムとして用い、着色成形品を製造することが記載されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、このような方法によって意匠性に優れた成形品を製造する際、成形品の基材部分となる射出成形用の樹脂としては、一般的にポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂が用いられている。また、成形品としては、耐傷付性、表面光沢性、耐候性等に優れていることも重要であり、更に、このような成形品を安価に製造する必要もある。したがって、かかる事情に基づくと、積層フィルムにおける透明層や着色層としてアクリル系樹脂フィルムを用い、射出成形樹脂と接するバックング層としてポリプロピレンフィルムを用いることが考えられる。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、このようなアクリル系樹脂フィルム及びポリプロピレンフィルムから構成される積層フィルムでは、予備成形として熱成形を行った際、賦形後の予備成形体が時間の経過とともに変形し、結果的に賦形した形状を保てなくなる、いわゆる「カール」が発生してしまうため、その後の金型への挿入が非常に

困難であり、またポリオレフィン樹脂射出後の構造体外観に不具合が生じることがわかった。

【0005】

本発明は、上記問題点を解消するためになされたものであって、その目的とするところは、積層フィルムの予備成形後においてカールが生じない積層フィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討した結果、特定の組成からなる樹脂組成物をバックینگ層として含む積層フィルムを用いることで、予備成形後におけるフィルムのカールを防止できることを見い出し、さらに種々の検討を加えて本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、(1) アクリル系樹脂からなる樹脂層(A)、並びに(2) 10～98重量%のプロピレン重合体、1～60重量%の無機フィラー及び1～60重量%のゴム成分を含有する樹脂組成物からなる樹脂層(B)を含む積層フィルムである。また、本発明は、前記積層フィルム及び積層フィルムの樹脂層(B)と接合しているポリオレフィン系樹脂からなる基材を含む構造体である。更に、本発明は、前記積層構造体から構成される自動車外装・内装部品及び家電部品である。

【0008】

【発明の実施の形態】

<樹脂層(A)>

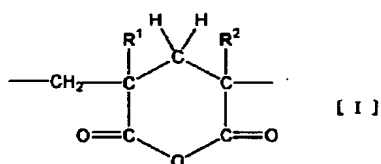
本発明の積層フィルムを構成する樹脂層(A)における「アクリル系樹脂」とは、アクリル酸、メタクリル酸またはこれらのエステルから誘導される重合体を主成分とする樹脂である。また、「アクリル系樹脂」なる用語は、アクリル樹脂を含有する樹脂組成物を含むものとし、例えば、アクリル樹脂とポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂とを含有する樹脂組成物や、アクリル樹脂とMS(メタクリルースチレン)樹脂とを含有する樹脂組成物等が挙げられる。

【 0 0 0 9 】

また、本発明のアクリル系樹脂は、アクリル酸、メタクリル酸、またはこれらのエステルから誘導される重合体を変性して得られる、分子中に下記一般式〔I〕で示される6員環酸無水物単位を3～30重量%含む（メタ）アクリル系樹脂でもよい。

【 0 0 1 0 】

【化1】



【 0 0 1 1 】

更に、アクリル酸又はメタクリル酸のエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル等が例示され、これらは混合物として使用してもよい。

【 0 0 1 2 】

一般式〔I〕で示される6員環酸無水物単位は、上記重合体を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート等の塩基性化合物の存在下、150～350℃、好ましくは220～320℃の範囲で熱処理し、変性することによって得ることができる。なお、一般式〔I〕において、 R^1 、 R^2 は、同一であっても相異なってもよく、水素原子、またはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、アミル基等のアルキル基を表す。一般式〔I〕で示される6員環酸無水物単位の重合体中における含有量は、耐熱性を向上させることができる量であって、しかも溶融粘度が高くない（成形加工に支障が生じるといことがない程度）量であることが望ましく、通常3～30重量%、好ましくは5～25重量%である。

【 0 0 1 3 】

また、好ましいアクリル系樹脂として、ガラス転移温度が60～110℃であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（ポリメタクリル酸メチル換算）が7万～60万であるアクリル系樹脂95～50重量部、及びゴム弾性層を含むコアシェル構造アクリル系重合体5～50重量部を含有するアクリル系樹脂組成物を挙げることができる。

【0014】

ここで、ゴム弾性層を含むコアシェル構造アクリル系重合体としては、内層がアクリル酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数：4～8）と多官能単量体との共重合体からなるゴム弾性層であり、外層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体である2層構造アクリル系重合体、または最内層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体であり、中間層がアクリル酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数：4～8）と多官能単量体との共重合体からなるゴム弾性体であり、最外層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体である3層構造アクリル系重合体が挙げられる。このようなアクリル系重合体は、例えば特公昭55-27576号公報等に記載の方法によって製造することができる。

【0015】

また、上記アクリル系樹脂には、周知のヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤等の酸化防止剤、紫外線吸収剤やヒンダードアミン系光安定剤等の耐候剤、難燃剤、着色剤、顔料、染料、無機系充填剤等を配合してもよい。紫外線吸収剤としては、一般には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤を単独で、または混合して用いることができるが、フィルムからの揮発をなくし、また、着色層や接着層、バックグ層等の下地の劣化を防止する観点から、高分子量のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましい。具体的には、2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]が好ましい。なお、特に最上層への添加量は、1000ppm以上とすることが望ましい。

【0016】

本発明の樹脂層（A）は、単層の樹脂層でも多層の樹脂層でもよい。単層の樹

脂層としては、例えば、アクリル系樹脂からなる透明層又はアクリル系樹脂からなる着色層を例示し得る。多層の樹脂層としては、例えば、アクリル系樹脂からなる透明層とアクリル系樹脂からなる着色層とを含む2層以上の樹脂層や、アクリル系樹脂からなる透明層と、印刷面を有する印刷層と、アクリル系樹脂からなる着色層とをこの順序で含む3層以上の樹脂層を例示し得る。

【 0 0 1 7 】

このように、樹脂層（A）が着色層を含む場合、アクリル系樹脂には着色剤を含有させることが必要になるが、本発明において用いられる着色剤には特に制限はなく、無機顔料及び有機顔料のいずれを用いてもよい。例えば、カーボンプラック、酸化チタン、カオリンクレー、亜鉛華、ベンガラ、パーマネントレッド、モリブデンオレンジ、コバルトブルー、群青、フタロシアニンブルー、マンガンバイオレット等が挙げられる。これらの顔料は、単独で使用しても、複数の物を組み合わせて使用してもよい。また、メタリック調又はパール調にするには、アルミフレーク、パール顔料を含有させることができる。また、染料を含有させることもできる。

【 0 0 1 8 】

また、樹脂層（A）が印刷層を含む場合にも、その印刷層を設ける方法に関しては特に制限はなく、公知の方法により形成すればよい。例えば、グラビア印刷、スクリーン印刷あるいはコンピューターグラフィック技術を利用したインクジェットプリンター等による印刷等が挙げられる。用いる印刷インキについても特に制限はなく、ウレタン系インキや酢酸ビニル／アクリル系インキまたは水性インキ等を使用しても良い。

【 0 0 1 9 】

更に、樹脂層（A）が、透明層及び着色層を含む2層以上の樹脂層である場合、また、透明層、印刷層及び着色層を含む3層以上の樹脂層である場合には、通常、透明層が最上層となるように積層フィルムは構成される。この場合、構造体にした後に意匠面側（すなわち透明層側）から、着色層の着色面や印刷面、更には光輝材を含有させた基材の表面を見たときに、アクリル系樹脂の特徴である高い透明性により、非常に深み感を持った表面を有する構造体を得ることができる。

。したがって、本発明の樹脂層としては、アクリル系樹脂からなる透明層を含んでいることが好ましい。

【0020】

樹脂層（A）は、アクリル系樹脂をTダイ押出成形法やカレンダー成形法等の成形方法によって製膜することにより得ることができる。得られるフィルムの厚み精度や表面平滑性の観点から、フィルムの両面をロールの表面に接触させて成形する押出成形法や、フィルム両面を金属ベルトの表面に接触させて成形する押出成形法が好ましい。得られるフィルム中に粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の異物が存在していても、フィルムの見栄えやフィルムへの印刷性が該異物によって好ましくない影響を受けるため、製膜にあたっては異物の混入を防止するために、溶融されたアクリル系樹脂の通路に金属製または焼結セラミックス製のスクリーンメッシュを配置することが好ましい。スクリーンメッシュとしては、目詰まりし難いという観点から、また目詰まりした場合においても目詰まり物を除去するために生産工程を停止する頻度が少ないという観点から、例えば、ドイツ国グノイス社製のロータリー型スクリーンチェンジャーを用いることが好ましい。該ロータリー型スクリーンチェンジャーを用いることによって、粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の異物を実質上含まないフィルムを得ることができる。

【0021】

アクリル系樹脂からなる樹脂層（A）の厚みは、一般に $30\mu\text{m}\sim700\mu\text{m}$ 、好ましくは $100\sim500\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $200\sim400\mu\text{m}$ である。厚みはマイクロメーターで測定される。樹脂層（A）が、透明層と着色層とを有する場合、透明層の厚みは、通常 $10\mu\text{m}\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $30\mu\text{m}\sim150\mu\text{m}$ である。着色層の厚みは、通常 $20\mu\text{m}\sim400\mu\text{m}$ 、好ましくは $70\mu\text{m}\sim250\mu\text{m}$ である。

【0022】

これらアクリル系樹脂からなる樹脂層（A）が二層以上で構成される場合は、例えば透明層と着色層とを同時に押出して積層する多層押出法により製造してもよいし、別々に製造された透明層と着色層とを貼合して製造してもよい。また、一方の樹脂層をフィルム状に押出成形しておき、押出成形された直後の加熱状態

にある該樹脂層に他方の樹脂層を貼合してもよく、貼合後、直ちに両樹脂層をロール表面またはベルト表面に接触させることにより、二層以上の樹脂層の積層体を得てもよい。

【 0 0 2 3 】

<樹脂層 (B)>

本発明における積層フィルムの樹脂層 (B) は、熱成形 (予備成形としての真空成形等) 時における積層フィルムのカール防止のため、プロピレン重合体、無機フィラー及びゴム成分を含有する樹脂組成物から構成されている。この樹脂層 (B) は、積層フィルムにおけるバックング層として用いられる。

【 0 0 2 4 】

(プロピレン重合体)

ここで、「プロピレン重合体」とは、プロピレンの単独重合体；エチレン、炭素数 4 以上の α -オレフィン及び他の単量体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の単量体とプロピレンとの共重合体 (但し、プロピレンから誘導される繰返し単位を主成分とする共重合体)；プロピレン-エチレンブロック共重合体；またはこれら重合体の混合物である。例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1 共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1 三元共重合体等のプロピレン- α -オレフィン共重合体が挙げられる。プロピレンと共重合し得る炭素数 4 以上の α -オレフィンとしては、例えばブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、オクタデセン-1 等の炭素数 4 個～18 個の α -オレフィンが挙げられ、1 種または 2 種以上の α -オレフィンを用いることができる。本発明のプロピレン重合体としては、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン単独重合体とポリエチレンの混合物が好ましい。更に、本発明で使用するプロピレン重合体としては、上記のようなプロピレン重合体と低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレン等のエチレン重合体との混合物も好適に用いられる。なお、プロピレン重合体の製法は特に限定されず、例えばイオン重合法で製造することができる。

【 0 0 2 5 】

また、樹脂層（B）に用いられる樹脂組成物におけるプロピレン重合体の含有量は10～98重量%、好ましくは15～80重量%、より好ましくは20～70重量%である。プロピレン重合体の含有量が上記範囲内にあると、カール発生の原因となり得る結晶性成分の量が適切な量となるので好適である。

【0026】

（無機フィラー）

本発明で用いる無機フィラーとしては、例えばタルク、炭酸カルシウム、マイカ、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、クレー、炭酸マグネシウム、アルミナ、シリカ及びガラス繊維強化剤等が挙げられる。上記無機フィラーとしては、タルクが好ましい。また、無機フィラーの含有量は1～60重量%、好ましくは10～50重量%である。無機フィラーの含有量が上記範囲内にあると、真空成形時や真空成形後のフィルムの収縮が抑制されるので好適である。

【0027】

（熱可塑性エラストマー）

熱可塑性エラストマーとしては、例えばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-共役ジエン共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレネ-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体が挙げられ、これらを単独または混合して用いることができる。中でも、エチレン- α -オレフィン共重合体が好ましい。また、ゴム成分の含有量は1～60重量%、好ましくは10～50重量%である。ゴム成分の含有量が上記範囲内にあると、真空成形時や真空成形後のフィルムの収縮が抑制されるとともに、樹脂層（B）の剛性が低くなるので好適である。

【0028】

なおここで、樹脂層（B）を構成する樹脂組成物に関しては、無機フィラーと熱可塑性エラストマーとの合計量が20～80重量%であることが好ましい。無機フィラーと熱可塑性エラストマーとの合計量が上記範囲内にあると、真空成形時及び真空成形後のフィルムの収縮及び剛性の点で好適である。合計量が80重量%を超えると、フィルムの加工性において不具合を生じる場合がある。

【 0 0 2 9 】

本発明における樹脂層（B）の製造方法は特に限定されず、例えば、公知の押出Tダイ加工法により製造することができる。また、樹脂層（B）の厚みについては、特に制限はないが、10～500 μ mであることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

<積層フィルムの製造>

本発明の積層フィルムは、樹脂層（A）と樹脂層（B）とを接着剤によって貼合させることで得られる。ここで、樹脂層（A）と樹脂層（B）とを貼合させる接着剤の種類には特に制限はなく、一般に公知の接着剤、例えば塩素化ポリプロピレン類や、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアクリレート系等のフィルム用途向けのドライラミネート用接着剤を使用することができる。

【 0 0 3 1 】

樹脂層（A）と樹脂層（B）との貼合方法は、とくに限定されず、別々に押出成形された樹脂層（A）と樹脂層（B）とを貼合してもよいし、また、一方の樹脂層をフィルム状に押出成形しておき、押出成形された直後の加熱状態にある該樹脂層に他方の樹脂層を貼合してもよい。これらの場合に、接着剤を塗布する樹脂層は、いずれの樹脂層であってもよい。なお、これらの樹脂層の貼合時に、予め樹脂層（B）の接着剤が塗布される面を、75～150（W・分/ m^2 ）のコロナ放電密度でコロナ放電処理したり、樹脂層（A）と圧着する側の樹脂層（B）の表面に5～50（mg/ m^2 ）の条件で予めオゾン吹き付けておくことが好ましい。オゾン吹き付け処理を施される樹脂層（B）の温度は、180℃～340℃、好ましくは220℃～320℃、更に好ましくは250℃～300℃である。

【 0 0 3 2 】

<基材>

本発明の構造体における基材は、ポリオレフィン系樹脂からなっている。ここで、「ポリオレフィン系樹脂」とは、エチレンやプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体や共重合体； α -オレフィンとそれ以外の単量体との共重合体であって α -オレフィンから誘導される繰返し単位を主成分とする共重合体；前記

の単独重合体や共重合体の混合物；前記の単独重合体や共重合体やそれらの混合物と改質材（エラストマー、フィラー等）との混合物であって、熱可塑性樹脂の成形の分野で公知の射出成形法、押出成形法、ブロー成形法等の成形法で成形し得るものを意味する。

【 0 0 3 3 】

ポリオレフィン系樹脂としては、例えばポリエチレン系樹脂；ポリプロピレン系樹脂；ポリブテン；ポリ-4-メチルペンテン-1；炭素数3個以上の α -オレフィン及びエチレンの中から選ばれる少なくとも2種類のモノマーを共重合して得られる共重合体；これらと少量のスチレン系エラストマーや無機フィラー等とからなる混合物が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

ここで、炭素数3個以上の α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、オクタデセン-1等の炭素数3個～20個の α -オレフィンが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

また、前記の炭素数3個以上の α -オレフィン及びエチレンの中から選ばれる少なくとも2種類のモノマーを共重合して得られる共重合体としては、例えばプロピレン-エチレンブロック共重合体やプロピレン-エチレン-ブテン-1ブロック共重合体が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

前記のポリエチレン系樹脂とは、エチレンの単独重合体；炭素数3以上の α -オレフィン及びその他の単量体の中から選ばれる少なくとも1種の単量体とエチレンとの共重合体であって、エチレンから誘導される繰り返し単位を主成分とする共重合体；これらの単独重合体や共重合体の混合物を意味する。

【 0 0 3 7 】

ポリエチレン系樹脂としては、例えばラジカル重合法で製造される低密度ポリエチレン、イオン重合法で製造される高密度ポリエチレン、エチレンと α -オレフィンとを公知のラジカル重合法やイオン重合法で共重合して得られるエチレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えばブ

ロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、オクタデセン-1等の炭素数3個～18個の α -オレフィンが挙げられ、これらの α -オレフィンは1種または2種以上併用してもよい。前記 α -オレフィンの含有量は通常5重量%～98重量%である。

【0038】

前記のポリプロピレン系樹脂とは、プロピレンの単独重合体；エチレン、炭素数4以上の α -オレフィン及び他の単量体の中から選ばれる少なくとも1種の単量体とプロピレンとの共重合体であって、プロピレンから誘導される繰り返し単位を主成分とする共重合体；これらの単独重合体や共重合体の混合物を意味する。

【0039】

ポリプロピレン系樹脂としては、例えばプロピレンの単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1三元共重合体等のプロピレン- α -オレフィン共重合体が挙げられる。プロピレンと共重合し得る α -オレフィンとしては、上記の α -オレフィンを例示することができ、2種以上の α -オレフィンを共重合させてもよい。ポリプロピレン系樹脂は、その製法を特に限定するものではなく、例えばイオン重合法で製造することができる。

【0040】

ポリオレフィン系樹脂は、成形収縮率の低い構造体を得るという観点から、ポリプロピレン系樹脂を主成分とする樹脂組成物が好ましい。また、20℃から100℃で測定した線膨張率が 1.0×10^{-4} (1/℃)以下のポリオレフィン系樹脂が好ましい。ポリオレフィン系樹脂を主成分とする成形収縮率の低い樹脂組成物を得るために、ポリオレフィン系樹脂にはタルク等の無機充填物を5重量%～40重量%含有させてもよい。

【0041】

ポリオレフィン系樹脂は公知の方法で製造することができ、それを製造するための重合触媒は特に限定されず、重合触媒として固体触媒やメタロセン系均一触媒を例示し得る。

【 0 0 4 2 】

＜構造体＞

本発明の構造体は、上記した積層フィルムとポリオレフィン系樹脂からなる基材とを含み、該基材と該積層フィルムの樹脂層（B）とが貼合しているものである。かかる構造体の製造方法としては、以下の方法に限定される訳ではないが、まず積層フィルムを熱成形により予備成形し、予備成形した積層フィルムを金型に挿入した後に、ポリオレフィン系樹脂を射出成形することによって、積層フィルムの樹脂層（B）とポリオレフィン系樹脂とを貼合させる方法を採用することができる。熱成形としては、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等が挙げられる。具体的には、射出成形用金型の形状に適合するように積層フィルムを真空成形機にて成形した後、真空成形された三次元形状のフィルムを射出成形用金型キャビティの内面に、樹脂層（A）（樹脂層（A）が透明層及び着色層を含む場合には透明層）がキャビティ内面と接するように密着させ、金型の型締めを行った後に、ポリオレフィン系樹脂組成物を射出成形し、積層フィルムの樹脂層（B）とポリオレフィン系樹脂とを貼合させる方法が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

また、例えば、インモールド可能な金型を取付けた射出成形機を用いて、積層フィルムの送り出し装置、該フィルムの加熱装置及び吸引装置（例えば真空ポンプ）を備えた射出成形用金型のキャビティ内面に、該フィルムを透明層がキャビティ内面と接するように密着させた後に、ポリオレフィン系樹脂組成物を射出成形する方法により、積層フィルムと基材の表面とを一体的に貼合することもできる。更にまた、溶融可塑化されたポリオレフィン系樹脂組成物をダイスから押出すか、又は雌雄一対からなる金型内に射出することによって基材を成形し、次いで、積層フィルムを構成する樹脂層（B）の面が基材の面と接合するような位置関係において、基材の表面の少なくとも一部の面と積層フィルムの面とを一体的に貼合してもよい。

【 0 0 4 4 】

なお、本発明の構造体は、その形状を特に限定するものではなく、例えば自動車の外装部品のような形状であってもよいし、また、家電部品のような形状であ

ってもよい。更には、看板のような形状であってもよく、構造体の用途等に応じて適宜決めればよい。

【 0 0 4 5 】

本発明の積層フィルムにおいては、樹脂層（B）として、10～98重量%のプロピレン重合体、1～60重量%の無機フィラー及び1～60重量%のゴム成分を含有する樹脂組成物を用いているため、ポリオレフィン系樹脂からなる基材との密着性に優れており、長期間にわたって基材表面の意匠性を保持することが可能となる。

【 0 0 4 6 】

また、本発明の構造体の表面（意匠面側）は、アクリル系樹脂からなる樹脂層（A）（透明層）を有しているため透明性及び表面光沢性に優れており、60°鏡面光沢度として得られる値が80%以上、好ましくは90%以上である構造体を得ることが可能である。ここで、60°鏡面光沢度は、JIS-K-7105に規定された方法で測定することができ、その値が大きいほど意匠性に優れていることを示す。

【 0 0 4 7 】

更に、塗装工程を必要とする従来の構造体を本発明の積層構造体で代替するためには、構造体は外観のみならず鉛筆硬度を指標として表される耐傷付性も要求されることになるが、本発明の積層構造体については、耐傷付性の優れたアクリル系樹脂の種類を選ぶことにより、鉛筆硬度がB以上のもの、2H以上のもの、更には4H以上のものを得ることが可能となる。

【 0 0 4 8 】

このように、本発明の構造体は、表面の意匠性に優れるのみならず、表面の耐傷付性能をも奏する高品位外観を有する構造体である。

【 0 0 4 9 】

本発明の構造体は、上に述べたような特性を備えるものであるため、自動車の内・外装部品、家電部品、雑貨部品、看板等の用途に好適である。特に、本発明の積層構造体を自動車の内・外装部品や家電部品等に用いる場合においては、意匠性を付与するための塗装工程を必要としないから、これら部品を安価に製造し

得る。また、本発明の構造体を看板へ使用する場合においては、該構造体は靱性の高いポリオレフィン系樹脂組成物を基材として用いているため、該構造体を自由曲線で打抜き加工することができる。

【 0 0 5 0 】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例 1】

（樹脂層（A）〔透明層〕）

透明層に用いるアクリル系重合体（a）としては、バルク重合法により製造したアクリル系重合体（還元粘度 0.08 L/g、メタクリル酸メチル単位 94 重量%、アクリル酸メチル単位 6 重量%）のペレットを用いた。このペレット中には、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、アデカスタブー LA 31（旭電化工業（株）製）を 0.5 重量部添加した。

【 0 0 5 1 】

（樹脂層（A）〔着色層〕）

着色層として用いるアクリル系重合体（b）としては、バルク重合法により製造したアクリル重合体（還元粘度 0.06 L/g、メタクリル酸メチル単位 95 重量%、アクリル酸メチル単位 5 重量%）のペレット 40 重量部と、3 層構造のアクリル系重合体微粒子〔最内層がメタクリル酸メチル 37.5 重量部とジアリルマレート 0.075 重量部との架橋重合体、中間層がブチルアクリレート 38.5 重量部とスチレン 9 重量部とジアリルマレート 0.95 重量部との軟質ゴム弾性体、最外層がメタクリル酸メチル 14.4 重量部とエチルアクリレート 0.6 重量部との共重合体からなるアクリル系重合体（特公昭 55-27576 号公報実施例 3 参照）：平均粒径が約 300 nm〕40 重量部と、懸濁重合法により製造したアクリル系重合体（還元粘度 0.06 L/g、メタクリル酸メチル単位 90 重量%、アクリル酸メチル単位 10 重量%）のビーズ 20 重量部とをタンブラー型混合機で混合し、二軸押出機にて熔融混練してペレットとしたものを用いた。

【 0 0 5 2 】

次に、アクリル系重合体（b）のペレット 97.99 重量%と、アルミニウム粉末（東洋アルミ（株）製平均粒子径 $38\mu\text{m}$ ）2 重量%と、チタンイエロー染料 0.01 重量%とを、田辺プラスチック機械（株）製 40mm 一軸押出機を用いて樹脂温度 265°C で溶融混練し、着色層用の着色ペレット（シルバー着色）を得た。

【 0 0 5 3 】

（樹脂層（A）〔透明層／着色層〕の作製）

樹脂層（A）〔透明層／着色層〕の作製は、アクリル系重合体（a）と（b）の樹脂材料をそれぞれ一軸押出機 2 台（押出機設定温度 260°C ）を用いて溶融し、フィードブロック（設定温度 280°C ）により各層を逐次積層して T ダイ（設定温度 280°C ）から押出し、3 本のポリシンクロール（ロール温度 70°C ）からなる成形ロールを用い、第一、第二ロールを、押出された溶融樹脂の両面に接する様にはさみこんで冷却して、透明層／着色層の構成からなるアクリル系樹脂の樹脂層（A）を作製した。得られた樹脂層（A）における各層の厚みは、透明層 $100\mu\text{m}$ 、着色層 $200\mu\text{m}$ であった。

【 0 0 5 4 】

（樹脂層（B）の作製）

プロピレン重合体（PP1）（住友ノーブレン FH1016（登録商標）、MFR（ 230°C 、2.16kg 荷重）；0.5g/10min、エチレン量 15%）27 重量%、エチレンーブテン共重合体（EBR-1）（エスブレン SPO N0416（登録商標）、MFR（ 230°C 、2.16kg 荷重）；13g/10min、ブテン含量 22%）30 重量%、及びタルクマスターバッチ（タルク JR46（林化成製）70 重量%、ホモポリプロピレン（PPMB）（MFR；120g/10min）30 重量%）43 重量%からなる樹脂組成物をドライブレンドした後、T ダイフィルム加工機に投入し、シリンダー設定温度 260°C で樹脂層（B）を作製した。得られた樹脂層（B）の厚みは $200\mu\text{m}$ であった。

【 0 0 5 5 】

(樹脂層 (A) と樹脂層 (B) との貼合用接着剤)

ポリウレタン系接着剤である T K S 3 9 8 9 (東洋モートン (株) 製) 1 0 0 重量部に対して、イソシアネート系硬化剤である C A T - R T (東洋モートン (株) 製) 4 重量部を、塗布量が 7 g/m^2 になるように希釈溶剤としてトルエンを使用して調整し、用いた。

【 0 0 5 6 】

(樹脂層 (A) と樹脂層 (B) との貼合)

予め作製した樹脂層 (A) の着色層側に上記接着剤を所定量塗布し、 80°C で約 1 分間乾燥させた後、予め作製した樹脂層 (B) のコロナ処理を施した面と、 90°C に設定したラミネートロールを用いて貼合した。その後、 40°C で 7 2 時間養生して、積層フィルムを得た。

【 0 0 5 7 】

(積層フィルムの予備成形)

得られた透明層／着色層／接着剤層／樹脂層 (B) から構成される積層フィルムを、真空成形機 (C U P F 1 0 1 5 - P W B、布施真空 (株) 製) を用いて、加熱ゾーンに固定し、フィルム両面を遠赤外線ヒーターを用いて、表面温度が 180°C になるまで加熱した後、金型を加熱フィルムに接触させ、型とフィルムとの間の空気を真空引きすることにより、積層フィルムを賦形し、送風機により冷却固化を行なった後に、予備成形された積層フィルム (予備成形体) を取り出した。得られた予備成形体の製品形状を図 1 に示した。

【 0 0 5 8 】

(カールの評価)

真空成形により三次元形状に予備成形した予備成形体を製品形状に沿ってトリミングし、水平な場所に 1 週間放置した後、カール量を測定した。カール量は、[図 1 に示す予備成形体の寸法測定箇所 (A - A' 間) に対応する金型箇所の寸法 (3 4 m m)] - [図 1 に示す予備成形体の A - A' 間の寸法] より求めた。測定結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 9 】

[実施例 2]

樹脂層 (B) の樹脂組成物として、プロピレン重合体 (PP2) (住友ノーブレン S131 (登録商標)、MFR (230℃、2.16kg 荷重) ; 1.5g / 10min、エチレン量 5%) 27 重量%、エチレン-ブテン共重合体 (EBR-1) (エスブレン SPO N0416 (登録商標)、MFR (230℃、2.16kg 荷重) ; 13g / 10min、ブテン含量 22%) 30 重量%、及びタルクマスターバッチ (タルク JR46 (林化成製) 70 重量%、ホモポリプロピレン (MFR ; 120g / 10min) 30 重量%) 43 重量%からなる樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様に積層フィルムを作製し、真空成形を行い、カール量を評価した。結果を表 1 に示した。

【0060】

[実施例 3]

樹脂層 (B) の樹脂組成物として、プロピレン重合体 (PP1) (住友ノーブレン FH1016 (登録商標)、MFR (230℃、2.16kg 荷重) ; 0.5g / 10min、エチレン量 15%) 27 重量%、エチレン-プロピレン共重合体 (EPR-1) (エスブレン SPO V0141 (登録商標)、MFR (230℃、2.16kg 荷重) ; 1.2g / 10min、プロピレン含量 5.3%) 30 重量%、及びタルクマスターバッチ (タルク JR46 (林化成製) 70 重量%、ホモポリプロピレン (PPMB) (MFR ; 120g / 10min) 30 重量%) 43 重量%からなる樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様に積層フィルムを作製し、真空成形を行い、カール量を評価した。結果を表 1 に示した。

【0061】

[実施例 4]

樹脂層 (B) の樹脂組成物として、プロピレン重合体 (PP1) (住友ノーブレン FH1016 (登録商標)、MFR (230℃、2.16kg 荷重) ; 0.5g / 10min、エチレン量 15%) 21 重量%、エチレン-ブテン共重合体 (EBR-1) (エスブレン SPO N0416 (登録商標)、MFR (230℃、2.16kg 荷重) ; 13g / 10min、ブテン含量 22%) 15 重量%、及びタルクマスターバッチ (タルク JR46 (林化成製) 70 重量%、ホモポリプロピレン (PPMB) (MFR ; 120g / 10min) 30 重量%) 64

重量%からなる樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様に積層フィルムを作製し、真空成形を行い、カール量を評価した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 2 】

〔実施例 5〕

樹脂層 (A) の透明層としてアクリル系重合体 (b) を用いた以外は、実施例 1 と同様に積層フィルムを作製し、真空成形を行い、カール量を評価した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 3 】

〔比較例 1〕

樹脂層 (B) の樹脂組成物として、プロピレン重合体 (PP2) (住友ノーブレン S131 (登録商標)、MFR (230℃、2.16kg 荷重) ; 1.5g / 10min、エチレン量 5%) 100 重量%からなる樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様に積層フィルムを作製し、真空成形を行い、カール量を評価した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 4 】

〔比較例 2〕

樹脂層 (B) の樹脂組成物として、プロピレン重合体 (PP2) (住友ノーブレン S131 (登録商標)、MFR (230℃、2.16kg 荷重) ; 1.5g / 10min、エチレン量 5%) 57 重量%、及びタルクマスターバッチ (タルク JR46 (林化成製) 70 重量%、ホモポリプロピレン (PPMB) (MFR ; 120g / 10min) 30 重量%) 43 重量%からなる樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様に積層フィルムを作製し、真空成形を行い、カール量を評価した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 5 】

〔参考例 1〕

実施例 1 で用いた樹脂層 (A) のみを用いて真空成形を行い、カール量を評価した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 6 】

実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 2 及び参考例 1 の積層フィルムについて、上記した

真空成形機を用いて予備成形を行った際に、広い加熱温度範囲においても予備成形体の製品部分にシワや型転写不良が発生しなかったものを「真空成形性○」とし、加熱温度範囲の幅が狭くなる順に、△、×と三段階の評価を行った。各積層フィルムにおける真空成形性の評価結果についても、表 1 に示した。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	参考例 1
樹脂層 (A) [透明層]	アクリル系 重合体 (a)	アクリル系 重合体 (a)	アクリル系 重合体 (a)	アクリル系 重合体 (a)	アクリル系 重合体 (b)	アクリル系 重合体 (a)	アクリル系 重合体 (a)	アクリル系 重合体 (a)
樹脂層 (A) [着色層]	アクリル系 重合体 (b) + 着色剤	アクリル系 重合体 (b) + 着色剤	アクリル系 重合体 (b) + 着色剤	アクリル系 重合体 (b) + 着色剤	アクリル系 重合体 (b) + 着色剤	アクリル系 重合体 (b) + 着色剤	アクリル系 重合体 (b) + 着色剤	アクリル系 重合体 (b) + 着色剤
接着剤層	ポリウレタン系 接着剤	ポリウレタン系 接着剤	ポリウレタン系 接着剤	ポリウレタン系 接着剤	ポリウレタン系 接着剤	ポリウレタン系 接着剤	ポリウレタン系 接着剤	—
樹脂層 (B) (重量%)	PP1 27 PPMB 13 EBR1 30 タルク 30	PP2 27 PPMB 13 EBR1 30 タルク 30	PP1 27 PPMB 13 EPR1 30 タルク 30	PP1 21 PPMB 19 EBR1 15 タルク 45	PP1 27 PPMB 13 EBR1 30 タルク 30	PP2 100 — — —	PP2 57 PPMB 13 — タルク 30	—
真空成形性	○	○	○	○	○	△	○	×
カール量	0 mm	0 mm	0 mm	5 mm	0 mm	19 mm	14 mm	0 mm

【0068】

続いて、実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 2 で作製した積層フィルムを用いて、構造体を製造したところ、比較例 1 及び 2 の積層フィルムを用いた構造体については、積層フィルムの一部が基材部分の樹脂に埋もれてしまい、構造体の外観に不具合が生じることがわかった。一方、実施例 1 ～ 5 の積層フィルムを用いた構造体には、そのような不具合はなく、表面の意匠性及び耐傷付性に優れた高品位外観を有する構造体を得られた。

【図面の簡単な説明】

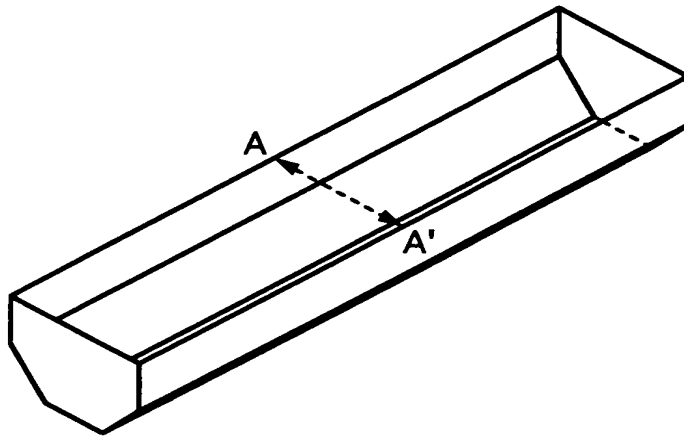
【図 1】

真空成形機を用いて賦形した後の本発明の積層フィルム（予備成形体）の製品形状を示す斜視図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 予備成形においてカールが生じない積層フィルムの提供。

【解決手段】 アクリル系樹脂からなる樹脂層（A）、並びに10～98重量%のプロピレン重合体、1～60重量%の無機フィラー及び1～60重量%熱可塑性エラストマーを含有する樹脂組成物からなる樹脂層（B）を含む積層フィルム。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社